

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-155729

(43)Date of publication of application : 08.06.2001

(51)Int.CI.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 11-332808

(22)Date of filing : 24.11.1999

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(72)Inventor : MATSUMOTO KAZUNOBU
TAKEISHI KAZUYUKI
SOMA MASANORI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery with a positive electrode active material that has a large discharge capacity at a high load.

SOLUTION: A positive active material consists of lithium cobaltate expressed by the formula LiCoO_2 . It comprises primary minute particles condensed into secondary particles that have many fine pores permeated with an electrolyte, tap density of 2.1 g/cm^3 or more, and are partly and preferably sintered and connected each other. The secondary particles are preferably spherical or elliptical. The average particle size of the secondary particle is 4 to $30 \mu\text{m}$, and that of the primary particle 0.4 to $10 \mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-155729

(P2001-155729A)

(43)公開日 平成13年6月8日 (2001.6.8)

(51)Int.Cl.⁷H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

テマコード(参考)

5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-332808

(22)出願日 平成11年11月24日 (1999.11.24)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 松本 和順

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 武石 和之

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100046719

弁理士 押田 良輝

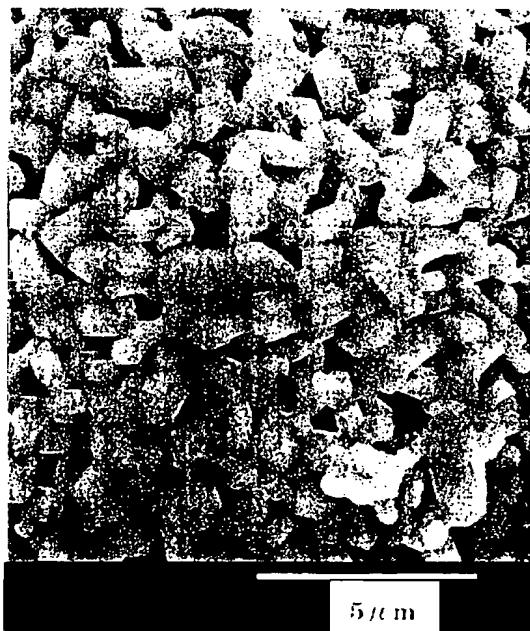
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高負荷時における放電容量に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 実質的に一般式 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウムを用いた正極活物質であって、前記コバルト酸リチウムは小結晶の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、かつタップ密度が2.1 g / cm³ 以上であることを特徴とし、また該二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることが好ましく、また前記二次粒子が球状あるいは楕円球状であることが好ましい。さらに該二次粒子の平均粒径は4 μm以上で30 μm以下であり、また前記一次粒子の平均粒径は0.4 μm以上で10 μm以下であることが好ましい。また前記した正極活物質を構成要素として用いた非水系電解質二次電池を特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に一般式 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用正極活物質において、前記コバルト酸リチウムは小結晶の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、かつタップ密度が $2.1 g/cm^3$ 以上であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記二次粒子が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項1または2記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記二次粒子の平均粒径が $4 \mu m$ 以上で $30 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】 前記一次粒子の平均粒径が $0.4 \mu m$ 以上で $10 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の正極活物質を構成要素とすることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極にリチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムを吸収できる炭素などを用いる非水系電解質二次電池用の正極活物質に関するものであり、特に電池の高負荷時の放電容量を向上した非水系電解質二次電池用の正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及に伴い、小型、軽量で、かつ高いエネルギー密度を有する高い容量を持つ二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム金属、リチウム合金あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。そして合成が比較的容易なコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として期待され、実用化されている。しかし最近のさらなる高容量化や大電流化の要求に対して正極活物質のタップ密度を上げることや、正極活物質と混合するカーボンなどの導電剤量を減らして実質的に正極活物質を増やすなどの対策が必要となってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】通常 $LiCoO_2$ は、例えば炭酸リチウムのようなリチウム塩と、例えば炭酸コバルトのようなコバルト化合物とを所定量混合し、 $600^\circ C$ ～ $1100^\circ C$ までの温度で焼成したり（特開平1-304664号公報）、または炭酸リチウムと平均粒径が $2 \mu m$ ～ $25 \mu m$ の四三酸化コバルトを所定量混合して $800^\circ C$ ～ $900^\circ C$ で焼成する（特開平9-283144号公報）ことにより得られる。しかしながら、従来の $LiCoO_2$ では充填密度が上がらなかったり、導電剤の量を減らすと放電容量や高負荷時の容量が低下するなどの問題があった。

【0004】このような問題を解決するためにコバルト酸リチウムの小結晶が多数凝集して球状ないし楕円球状の二次粒子から構成される非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている（Abstracts of 9th International Meeting on Lithium Batteries, Poster II Thur 56, 1998）。確かに

20 前記した正極活物質はタップ密度が高く、通常の負荷時における放電容量が高い優れた材料であるが、高負荷時における容量の改善は未だ十分にはできていなかった。

【0005】本発明は上記した従来の正極活物質に関する問題点の解決を図るものであり、その目的とするところは、高負荷時における放電容量に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは高負荷時の容量が不十分である原因として、二次粒子を構成している一次粒子同士が互いに密に接合して充電放電時において電解液が十分に二次粒子内部に浸透せず、その結果リチウムイオンが高負荷時における電流に十分追随できなくなり容量が向上しないという点に着目して、正極活物質の一次粒子の大きさ、形状、また小結晶の一次粒子が凝集した二次粒子の大きさ、形状、および一次粒子間の隙間などについてさらに鋭意検討を行った結果、これらの因子を制御することにより高容量で、かつ高負荷時放電容量の良好な非水系電解質二次電池用正極活物質が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明の第1の実施態様に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、実質的に一般式 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウムを用いた正極活物質であって、前記コバルト酸リチウムは小結晶の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、かつタップ密度が $2.1 g/cm^3$ 以上であることを特徴とするものである。そして該二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合していることが好ましく、また前記二次粒子が球状あるいは楕円球状

であることが好ましい。さらに該二次粒子の平均粒径は4 μm以上で30 μm以下であり、また前記一次粒子の平均粒径は0.4 μm以上で10 μm以下であることが好ましい。

【0008】また本発明の第2の実施態様は、前記第1の実施態様に係る正極活物質を構成要素とした非水系電解質二次電池を特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質によれば、二次粒子を構成している小結晶の一次粒子の粒子間に微小な隙間が多数存在し、二次粒子の内部でも正極活物質と電解液とが十分接触するため、高負荷時における放電容量維持を良好なものとすることができる。なお前記した微小な隙間の寸法は、電解液の種類や正極活物質の要求される強度、要求される充放電容量などによって異なるが、一般的には0.2 μm～4 μmの範囲である。

【0010】本発明において小結晶の一次粒子の平均粒径を0.4 μm～10 μmの範囲とした理由は、0.4 μm未満では電解液の分解反応が促進されて二次電池の安全性に支障が出来てしまい、一方10 μmを超えると高負荷時の放電容量が低下するからである。さらに二次粒子の平均粒径を4 μm～30 μmとしたのは、4 μm未満ではタップ密度が上がりず、また導電性を付与するために必要な導電剤の量が増加してしまうからであり、また30 μmを超える平均粒径とすると電極を作製するときに塗布性が劣るなどの問題が生じるからである。また前記小結晶の一次粒子自体は微粒であるが、それら相互が少なくとも一部焼結で接合して粒径が4 μm～30 μmの範囲内にある球状あるいは楕円球状の二次粒子によって正極活物質を形成することが好ましい。

【0011】二次粒子を構成している小結晶相互の少なくとも一部が焼結により接合させた理由は、一次粒子間の電子伝導性を向上させ、かつ必要な導電剤の量を減らして充填密度を向上させることができるためである。また二次粒子の形状を球状あるいは楕円球状とした理由は、これら以外の不定形の形状とした場合、2.1 g/cm³以上のタップ密度が得られず、かつ放電容量が劣るからである。なお前記コバルト源としては四三酸化コバルト(Co₃O₄)、オキシ水酸化コバルト(CoO OH)、炭酸コバルト(CoCO₃)、塩基性炭酸コバルト(2CoCO₃·3Co(OH)₂·H₂O)などを、またリチウム源としては炭酸リチウム(Li₂CO₃)、水酸化リチウム(LiOH)、硝酸リチウム(LiNO₃)などを用いることができ、またCoの40モル%以下をCo以外のNi、Mn、Al、Zn、Mg、Ca、Ti、Fe、Snのうちから選ばれた1種以上の金属で置換したものでも結晶の安定性や電気伝導性、あるいは安価入手できるなどの効果を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例によって説明する。なお以下の実施例および比較例で得られた正極活物質のタップ密度はいずれも2.1 g/cm³以上であったので、個別には特に言及しない。

【実施例1】小結晶の一次粒子が多数凝集した二次粒子がほぼ球状で、平均粒径が4 μm～30 μmである塩基性炭酸コバルトと炭酸リチウムを所定量混合した後、空気中900°Cで10時間焼成して平均粒径が4 μm～30 μmであるコバルト酸リチウムの二次粒子を得た。得られた粒子の中から少量を抜き取り、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、平均粒径0.4 μm～5 μm程度の一次粒子が多数凝集したほぼ球状の二次粒子となっていた。さらにこの二次粒子には図1のSEM写真に示すように0.2 μm～2 μm程度の多数の微小な隙間が認められ、さらに二次粒子を構成している一次粒子相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認できた。

【0013】得られたコバルト酸リチウム二次粒子の高負荷時の放電容量の測定は内田他の報告(電気化学、Vol.165, 954(1997))に基づいた単一粒子の電気化学測定装置で行った。この測定装置を使用すると導電剤やバインダーなどの影響を受けずに二次粒子単独の評価が可能となる。前記測定装置は図2に示すように、ガラスフィルターで上下に仕切られた二室型のセルを用いて、コバルト酸リチウムの二次粒子1をガラスフィルタ5上におき、セルを光学顕微鏡2の観察台にセットする。該顕微鏡に取りつけたCCDカメラの映像で二次粒子1を確認しながら、マイクロマニピュレータ4に取り付けたマイクロリード電極3(直径2.5 μmのPt/Rh細線)の先端を粒子1に接触させた。

【0014】一方電解液6には1M-LiClO₄/エチレンカーボネート(EC)～ジエチルカーボネート(DEC)(1:1)混合溶液を、また対極7にはリチウム金属を用いた。この測定装置は大気中からの水分の混入を防ぐため、露点-60°Cの乾燥空気を流したドライボックス中に置かれて測定を行った。微小電流用ポテンショスタット8を用いて、充電時は1時間でリチウム金属の対極7に対するマイクロリード電極3の電位が4.3Vになるように一定電流を流して、その電流値を測定している二次粒子の1Cとした。放電は所定の一定電流値で対極7に対するマイクロリード電極3の電位が3.0Vになるまで流し、そのとき流れた電気量を放電容量とした。所定の電流値は充電時の電流値を基準として、例え5倍なら5C、10倍なら10Cなどとした。そして図3に充電1C、放電1Cで得られた充放電プロファイルのグラフを示す。

【0015】また下記する表1で本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質の二次粒子単独の高負荷放電特性の測定結果を示した。それぞれの負荷電流に対す

5
る放電容量は1Cの放電容量を100としたときの相対値として示した。

【0016】

【表1】

	番号	負荷 (C)	相対放電容量
実施例1	1	1	100
	2	3	99
	3	5	98
	4	10	96
	5	20	94

【0017】【実施例2】二次粒子がほぼ球状で平均粒径が4μm～30μmであるオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムを所定量混合した後、空気中900°Cで10時間焼成して平均粒径が4μm～30μmであるコバルト酸リチウムの二次粒子を得た。得られた二次粒子の中から少量を抜き取り、走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍で観察したところ、平均粒径が0.5μm～5μm程度の一次粒子が多数凝集したほぼ球状の二次粒子となっていた。また大部分の二次粒子には隙間がほとんど認められなかったが、一部の二次粒子には多数の微小な隙間が認められた。そして多数の微小な隙間が認められた二次粒子について実施例1と同様な方法で高負荷特性の測定を行い、その結果を下記する表2に示した。

【0018】

【表2】

	番号	負荷 (C)	相対放電容量
実施例2	6	1	100
	7	3	99
	8	5	97
	9	10	94
	10	20	90

【0019】【比較例1】前記実施例2で得られた隙間がほとんど認められない球状の二次粒子について実施例1と同様な方法で高負荷特性を測定し、その結果を下記する表3に示した。

【0020】

【表3】

	番号	負荷 (C)	相対放電容量
比較例1	11	1	100
	12	3	98
	13	5	93
	14	10	86
	15	20	79

【0021】【比較例2】二次粒子がほぼ球状で平均粒径が4μm～30μmであるオキシ水酸化コバルト単独を予め空気中600°Cで1時間熱処理(酸化焙焼)して四三酸化コバルト(Co₃O₄)にした後、得られた四

三酸化コバルトと炭酸リチウムと混合して空気中900°Cで10時間焼成した。得られたコバルト酸リチウムは平均粒径が1μm～5μmの一次粒子が凝集したほぼ球状の二次粒子となっていた。SEMで観察したところ図4に示したように一次粒子同士は十分に焼結しており、隙間はほとんど認められなかった。この二次粒子を実施例1と同様の方法で高負荷特性の評価をし、その結果を下記する表4に示した。

【0022】

【表4】

	番号	負荷 (C)	相対放電容量
比較例2	16	1	100
	17	3	99
	18	5	92
	19	10	82
	20	20	77

【0023】【比較例3】二次粒子がほぼ球状の塩基性炭酸コバルトと炭酸リチウムを空気中1000°Cで10時間焼成した。得られたコバルト酸リチウムは平均粒径が10μm程度の一次粒子が凝集したほぼ球状で平均粒径が30μm～35μmの二次粒子であり、この二次粒子には微小な隙間が多数認められた。このようにして得られた二次粒子を実施例1と同様な方法で高負荷特性の評価をしてその結果を下記する表5に示した。

【0024】

【表5】

	番号	負荷 (C)	相対放電容量
比較例3	21	1	100
	22	3	95
	23	5	90
	24	10	79

【0025】【実施例4および比較例4】
(コイン型電池による評価)実施例1で得られた微小な隙間を多数有する二次粒子を正極活物質としてこれと、アセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)を80:15:5の重量比で混合して合剤を作製し、この合剤から50mgを測り取って20400MPaの圧力で直径10mmのディスクにプレス成型した。得られたディスクを真空乾燥機中120°Cで1晩乾燥して正極ペレットを調製した。そして図5のようにこの正極ペレット15と、負極には直径16mm、厚さ1mmのリチウム金属のペレット12を用い、さらに電解液として1モルのLiPF₆を支持塩とするエチレンカーボネート(EC)と、1,2-ジメトキシエタン(DME)の等量混合溶液を用いた。またセバレータ13には膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を使用し、またガスケット14を用いてシールして2032型コイン電池をAr雰囲気で露点が-80°Cに制御されたグロ

ーブボックス内で組み立てた。なお図5において11は負極缶、16は正極缶である。

【0026】このようにして組み立てられたコイン型電池を組立後10時間程放置し、開回路電圧(OCV)が安定した後、充電電流密度1.0mA/cm²でカットオフ電圧4.3Vまで充電した後、2時間放置し、ついで所定の一定電流値で3.0Vまで放電試験を行ない高負荷特性を評価した。なお放電容量は5時間で全容量を放電したとき(負荷=0.2C)の放電容量を100とした時の相対値でそれぞれ示した。その結果を下記する表6に示した。なお表6には比較例3で得られた二次粒子を正極活物質として作製したコイン電池の高負荷特性の測定結果も併せて示した。

【0027】

【表6】

	番号	負荷(C)	相対放電容量
実	25	0.2	100
施	26	0.5	99
例	27	1	97
1	28	2	95
比	29	0.2	100
較	30	0.5	97
例	31	1	90
3	32	2	76

【0028】上記した各表から分かる通り本発明の実施例に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、平均粒径が0.4μm～10μmの範囲にある一次粒子が多数凝集して平均粒径が4μm～30μmの範囲にあるほぼ球状の二次粒子であり、かつ電解液を二次粒子内部に十分浸透させ得る微小な隙間を多数有していることから一次粒子の隅々にまで電解液が十分接触して、比較例に示された非水系電解質二次電池用正極活物質に比べて高負荷における放電容量が大きく向上していた。また二次粒子は4μm～30μmのはほぼ球状であることから、タップ密度も高く、また電極作製時の塗布性にも優れていた。さらに一次粒子が互いに一部焼結しているので一次粒子間の電気抵抗が低く、また電極を作製する際に二次*

* 粒子が潰れることがないので集電体から一次粒子が脱落したりすることもなかった。またこのコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水系電解質二次電池は、高負荷時における放電容量が高かった。

【0029】

【発明の効果】以上述べた通り本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質および非水系電解質二次電池は、放電容量、高負荷特性を向上させることができとなり、これにより優れた二次電池を作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の走査型電子顕微鏡(×5000)による粒子構造の写真である。

【図2】二次粒子単独の高負荷特性を測定する装置の概略図である。

【図3】本発明で得られた正極活物質の単独二次粒子の充放電プロファイルを示すグラフである。

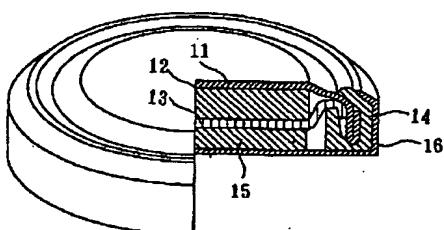
【図4】比較例2で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の走査型電子顕微鏡(×5000)による粒子構造の写真である。

【図5】本発明により得られた正極活物質を用いた2032型コイン電池の一部切欠斜視図である。

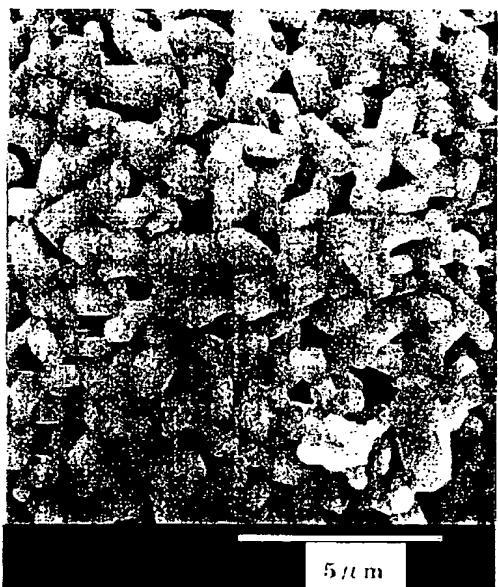
【符号の説明】

1	单一正極活物質二次粒子
2	顕微鏡
3	マイクロリード電極
4	マイクロマニピュレータ
5	ガラスフィルタ
6	電解液
7	対極
8	微小電流ポテンショスタット
11	負極缶
12	Li金属ペレット
13	セバレータ
14	ガスケット
15	正極ペレット
16	正極缶

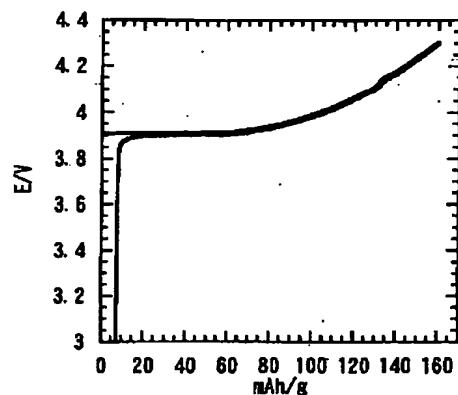
【図5】



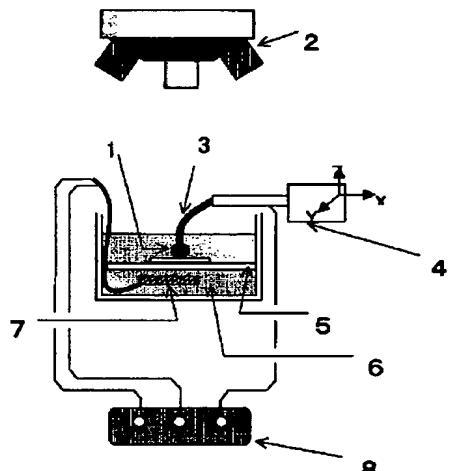
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 相馬 正典

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

F ターム(参考) SH003 AA02 BA01 BB05 BC00 BC01
BD00 BD02 BD05
SH014 AA01 BB01 CC00 HH00 HH06
SH029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ16
CJ02 DJ09 DJ11 DJ12 DJ16
HJ02 HJ05 HJ08